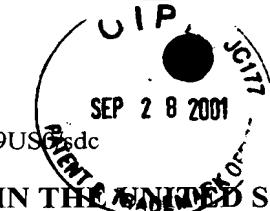


Docket No. 210349USC sdc



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takaharu KAWAHARA, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: 09/892,543

EXAMINER:

FILED: June 28, 2001

FOR: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER AND SAPONIFIED PRODUCT THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-195495	June 29, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
OCT 01 2001
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

WILLIAM E. BLAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



09/892,543

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月29日

出願番号
Application Number:

特願2000-195495

出願人
Applicant(s):

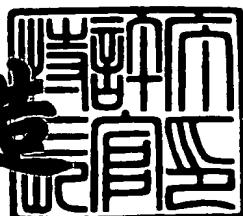
株式会社クラレ

RECEIVED
OCT 01 2001
TC 1700

2001年 8月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3070584

【書類名】 特許願

【整理番号】 R3735

【提出日】 平成12年 6月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F218/08

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

【氏名】 川原 孝春

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

【氏名】 日笠 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

【識別番号】 100095555

【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【選任した代理人】

【識別番号】 100107641

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 耕一

【選任した代理人】

【識別番号】 100110397

【弁理士】

【氏名又は名称】 倉丘 圭司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911999

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体およびそのケン化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンおよび酢酸ビニルをアルコール系溶媒中で共重合させる工程と、共重合後の溶液から未反応の酢酸ビニルを回収する工程を含むエチレン-酢酸ビニル共重合体の製造方法であって、

前記未反応の酢酸ビニルを回収するために、塔型回収器の塔上部から前記共重合後の溶液を導入し、前記塔型回収器の塔下部からアルコール系溶媒の蒸気を導入し、前記塔下部からエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液を導出し、前記塔上部から未反応の酢酸ビニルを前記アルコール系溶媒の蒸気とともに導出し、

かつ、前記塔下部に導入するアルコール系溶媒中の酸素濃度を60ppm以下とすることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体の製造方法。

【請求項2】 塔下部に導入するアルコール系溶媒中の酸素濃度を30ppm以下とする請求項1に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法により得たエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびそのケン化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、「EVOH」という）は、溶融成形性、ガスバリアー性、耐水性、耐油性、非導電性および機械的強度に優れており、フィルム、シート、容器などの各種包装材料として使用されている。これら包装材料において、成形時に発生する外観不良、例えば着色やフィッシュアイ、肌荒れなどは克服すべき重要な課題の一つである。

【0003】

一方、製造コスト低減のためには、EVOHの製造工程においても、未反応の原料および使用後の溶媒を回収して再使用することが望ましい。特に、EVOHの商業規模での製造では、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させた後の溶液から未反応の酢酸ビニルを回収することが重要となっている（例えば、特公昭45-3388号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、酢酸ビニルの回収工程において、成形時の外観不良を抑制するための改善は、これまで提案されていない。そこで、本発明は、酢酸ビニルを回収する工程における改善によって成形時の外観不良を抑制するエチレン-酢酸ビニル共重合体およびそのケン化物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、酢酸ビニルを回収する際に用いられるアルコール系溶媒に含まれる酸素が上記外観不良を誘発していることを突き止め、本発明を完成させた。

【0006】

本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体の製造方法は、エチレンおよび酢酸ビニルをアルコール系溶媒中で共重合させる工程と、共重合後の溶液から未反応の酢酸ビニルを回収する工程とを含み、

前記未反応の酢酸ビニルを回収するために、塔型回収器の塔上部から前記共重合後の溶液を導入し、前記塔型回収器の塔下部からアルコール系溶媒の蒸気を導入し、前記塔下部からエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液を導出し、前記塔上部から未反応の酢酸ビニルを前記アルコール系溶媒の蒸気とともに導出し、

かつ、前記塔下部に導入するアルコール系溶媒中の酸素濃度を60ppm（重量基準；以下同様）以下とすることを特徴とする。

【0007】

本発明の方法では、塔下部に導入するアルコール系溶媒中の酸素濃度を30ppm以下とすることが好ましい。この好ましい例によれば、成形時の外観不良を

さらに抑制できる。

【0008】

本発明は、EVOHの製造方法も提供する。この製造方法は、上記に記載の方法により得たエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい形態について説明する。

本発明では、酸素濃度を60ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下としたアルコール系溶媒が酢酸ビニルの回収に用いられる。このような低い酸素濃度は、アルコール系溶媒を脱酸素処理することによって実現できる。なお、本明細書では、液体中に溶存している酸素濃度を低減する処理を脱酸素処理という。

【0010】

アルコール系溶媒の脱酸素処理としては、特に制限されないが、不活性ガスによるアルコール系溶媒のバブリング、酸素吸収剤の添加などが有効である。特に、窒素ガスによるバブリングは、簡便でコスト的に有利であるため、アルコール系溶媒の脱酸素処理に適している。

【0011】

アルコール系溶媒中の酸素濃度を低減すれば、EVOHの成形品の外観特性、特に着色を抑制できる。このような微量の酸素が及ぼす着色への影響は、EVOHに特有の現象である。酸素は、EVOHの脱水を促進して着色を引き起こすと考えられる。

【0012】

本発明の製造方法の一例について各工程を順に説明する。

エチレンと酢酸ビニルとの共重合には、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、パルク重合のいずれを用いてもよいが、溶液重合が好適である。また、連続式、回分式のいずれの方法を採用してもよい。

【0013】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、t-

ブタノールなど炭素数が1～4のアルコール、特にメタノールが適している。2以上の種類のアルコールを混合した溶媒を用いてもよい。なお、アルコール系溶媒は、アルコールを主成分としている限り、他の微量成分を含んでいても構わない。

【0014】

共重合に用いるアルコール系溶媒も、予め脱酸素処理したものを用いることが好ましい。このアルコール系溶媒における酸素濃度は、15 ppm以下、特に5 ppm以下が好適である。

【0015】

触媒としては、ラジカル開始剤であれば特に制限なく使用できる。好ましい触媒としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス-(4-メチル-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス-(2-シクロプロピルプロピオニトリル)などのアゾニトリル系開始剤、およびイソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物系開始剤が挙げられる。

【0016】

なお、エチレンおよび酢酸ビニルとともに、これらと共に重合しうる单量体を共存させてもよい。このような单量体としては、①プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセンなどの α -オレフィン、②アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸、その塩、その無水物またはモノもしくはジアルキルエステル、③アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、④アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類、⑤エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルфон酸などのオレフィンスルfonyl酸またはその塩が挙げられる。この他にも、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデンな

どを共存させてもよい。ただし、これら第3の単量体は、本発明の作用効果を阻害しない範囲で添加することが好ましい。

【0017】

共重合体におけるエチレン含有量は、EVOHの特性を考慮すると、20モル%以上70モル%以下が好ましい。エチレン含有量が低すぎると十分な耐水性が得られず、逆に高すぎると十分なガスバリア性が得られないからである。かかる観点から、エチレン含有量は、25～60モル%がさらに好ましい。もっとも、コート材料などとして用いる場合には、エチレン含有量を20モル%未満としてもよい。

【0018】

重合温度は50℃以上80℃以下が、重合槽内気相部の圧力（エチレン圧）は20～80kg/cm²がそれぞれ好適である。回分式の場合、反応時間は3～24時間が適当である。連続式の場合にも、平均滞留時間を同程度とすることが好ましい。重合率は、供給した酢酸ビニルを基準として30～80%程度が適当である。

【0019】

次いで、エチレン-酢酸ビニル共重合体を含む溶液（共重合体溶液）に、重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発させて除去し、さらに未反応の酢酸ビニルを追い出して回収する。酢酸ビニルの回収は、例えば、ラシヒリングを充填した塔型回収器を用いて実施できる。

【0020】

以下、酢酸ビニルの回収の一形態について図1を参照して説明する。

塔型回収器1には、その塔上部12から、上記共重合体溶液が未反応の酢酸ビニルを含んだ状態で連続的に供給される。一方、塔下部13からはアルコール系溶媒の蒸気が連続的に吹き込まれる。吹き込まれるアルコール系溶媒は、上記に例示したアルコール、特にメタノールが好適である。こうして、塔頂部11からアルコール系溶媒の蒸気とともに未反応酢酸ビニルを取り出して回収すると同時に、塔底部14から未反応酢酸ビニルを除去した共重合体溶液を取り出す。

【0021】

塔型回収器内の雰囲気における酸素濃度が高くなると、EVOHの成形品の着色を十分に排除できない。酸素は、主として、吹き込むアルコール系溶媒とともに回収器内部に侵入する。したがって、このアルコール系溶媒を予め脱酸素処理しておけば、成形品の着色を抑制できる。

【0022】

塔頂部から取り出した混合液には、未反応酢酸ビニル、吹き込んだアルコール系溶媒とともに、共重合体溶液に含まれていたアルコール系溶媒も含まれている。この混合液は、別の塔型処理器に導入して、水による抽出蒸留を行って酢酸ビニルを分離し、アルコールと水との混合液として取り出す。さらに、この水／アルコール混合液について分離精製を行うと、アルコール系溶媒が回収できる。回収した未反応の酢酸ビニルとアルコール系溶媒は、上記共重合に再利用する。回収したアルコール系溶媒は、上記の酢酸ビニルの回収にも再利用される。

【0023】

未反応酢酸ビニルを除去した共重合体溶液にはアルカリ触媒を添加し、エチレン－酢酸ビニル共重合体の酢酸エステル成分をケン化する。ケン化は、連続式、回分式のいずれにより行ってもよい。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどを用いることができる。例えば、回分式によりケン化を行う場合、共重合体溶液温度は30℃以上65℃以下が、反応時間は1～6時間がそれぞれ好適である。なお、共重合体溶液の濃度は10～50%が適しており、触媒使用量は酢酸エ斯特ル成分当たり0.02～1.0当量が好適である。こうして得たケン化物（EVOH）には、アルカリ触媒、副生塩類、その他不純物が含まれているため、これらを必要に応じて中和、洗浄する。

【0024】

EVOHのケン化度は、90モル%以上が好ましく、95%以上がより好ましく、99モル%以上がさらに好ましい。ケン化を十分に行わないと、十分なガスバリア性が得られなくなることがある。もっとも、例えば層間接着性などを改善するために、ケン化度を80～95モル%程度としてもよい。このケン化度のEVOHは、単独で用いてもよいが、ケン化度を99モル%以上としたEVOHと

ブレンドして用いてもよい。

【0025】

なお、EVOHのメルトインデックス(MI)は、0.1~200g/10分が好ましい。ここでは、MIとして、190℃、2160g荷重下での測定値を採用する。ただし、融点が190℃付近または190℃を超えるものは、上記荷重下、融点以上の温度における複数の測定値を、絶対温度の逆数を横軸、MIを縦軸(対数目盛)とする片対数グラフとしてプロットし、190℃に外挿した値を用いることとする。

【0026】

こうして得たEVOHは、溶融成形により、フィルム、シート、容器、パイプ、纖維など各種形状へと成形される。溶融成形としては、押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形などを適用できる。溶融温度は、150~270℃が好適である。重合度、エチレン含有量、ケン化度などが相違する2種以上のEVOHをブレンドして溶融成形してもよい。また、予め、EVOHに、可塑剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種纖維などの補強剤を添加しても構わない。

【0027】

EVOHには、EVOH以外の熱可塑性樹脂を配合してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数が4以上のα-オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、これらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど)、各種ナイロン(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体など)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、変性ポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。

【0028】

また、EVOHと上記に例示したような熱可塑性樹脂とを、例えば共押出しす

ることにより、積層体として成形してもよい。さらに、EVOHは、紙、プラスチックフィルム、金属箔など基材フィルムとの積層体としてもよく、共押出しコート、溶液コートなどにより、これら基材フィルムの表面にコーティングしても構わない。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、本実施例において、酸素濃度は、ガスクロマトグラフにより測定した。

【0030】

(実施例1)

内容量100Lで内部に冷却コイルを備えた攪拌機付き重合槽を用いて、以下の条件でエチレン-酢酸ビニル共重合体の連続共重合を行った。

【0031】

- ・酢酸ビニル供給量；5.0kg／時
- ・開始剤 ; 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)
- ・開始剤供給量 ; 0.3L／時(2.8g/Lのメタノール溶液として)
- ・重合温度 ; 60°C
- ・重合槽内エチレン圧力 ; 45kg/cm²
- ・平均滞留時間 ; 7時間
- ・溶媒 ; メタノール

【0032】

なお、溶媒として用いたメタノールは、予め窒素バーリングによる脱酸素処理を施し、その酸素濃度を1ppm以下にまで低下させた。

【0033】

重合槽底部から連続的に抜き出した重合反応液(共重合体溶液)をサンプリングして組成を分析した。結果を以下に示す。

- ・エチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン含有量34モル%) ; 46重量%
- ・酢酸ビニル ; 32重量%

- ・エチレン ; 8.7重量%
- ・メタノール ; 10重量%
- ・その他 ; 3.3重量%

なお、酢酸ビニル重合率は55%であった。

【0034】

重合槽底部から連続的に抜き出した重合反応液（共重合体溶液）に重合禁止剤としてβ-ミルセンを加えた後、エチレンをフラッシュ蒸発させて除去した。エチレンを除去した共重合体溶液におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体の濃度は28重量%であった。

【0035】

この共重合体溶液を、塔径0.85m、段数20段の塔型回収器（泡鐘塔）の塔上部から、1.2t／時の速度で供給した。一方、泡鐘塔の塔下部からはメタノール蒸気を600L／時の速度を吹き込んで、塔頂部から未反応の酢酸ビニルをメタノールの一部とともに取り出した。こうして、塔下部からエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液を0.75t／時の速度で得た。このメタノール溶液における共重合体の濃度は45重量%であった。

【0036】

吹き込んだメタノールには、予め窒素バブリングによる脱酸素処理を施し、酸素濃度を10ppmにまで低下させた。

【0037】

さらに、酢酸ビニルを分離したメタノール溶液に含まれているエチレン-酢酸ビニル共重合体を、以下の工程により、ケン化し、さらに溶融成形した。

まず、上記メタノール溶液100重量部に苛性ソーダ1重量部を加え、110°C、3.5kg/cm²になるようにメタノール蒸気を吹き込みながら共重合体をケン化した。副生する酢酸メチルは、メタノールの一部とともに留出させて系外へ除去した。こうして得たケン化物(EVOH)溶液に、さらに水-メタノール蒸気を吹き込んで溶媒を留出させ、ポリマー濃度35重量%のEVOH溶液(メタノール/水=65/35、重量比)を得た。

【0038】

次に、このEVOH溶液を2mm径の孔を持つダイスから、5°Cの凝固液（メタノール／水=10/90：重量比）中に吐出してストランド状に凝固させ、カッターで切断して長さ2.5~3.5mmのペレットを得た。このペレットを、ペレット1重量部に対して1.5重量部の水を用いて洗浄し、脱液した。さらに、洗浄したペレットを、酢酸およびリン酸二水素ナトリウムの水溶液で処理し、脱液し、乾燥した。こうして、ケン化度9.5モル%、MI 2.1g/10分（荷重2160g、温度190°C）のEVOHペレットを得た。このペレットのYellow IndexをJIS K 7103に従って測定したところ、9を示し、色相は良好で白色であった。

【0039】

(実施例2)

塔下部より供給するメタノールの酸素濃度を20ppmとした点を除いては、実施例1と同様にして重合、ケン化、ペレット化を実施し、EVOHペレットを得た。このペレットのYellow IndexをJIS K 7103に従って測定したところ、13を示し、色相は良好で白色であった。

【0040】

(比較例1)

塔下部より供給するメタノールとして、脱酸素処理していないメタノール（酸素濃度は80ppmであった）を用いた点を除いては、実施例1と同様にして重合、ケン化、ペレット化を実施し、EVOHペレットを得た。このペレットのYellow IndexをJIS K 7103に従って測定したところ、20を示し、色相は黄色味を帯びていた。

【0041】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、未反応の酢酸ビニルを回収する工程を改善することにより、最終製品である成形体の外観不良を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法に用いる酢酸ビニルの塔型回収器の例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 塔型回収器

1 1 塔頂部

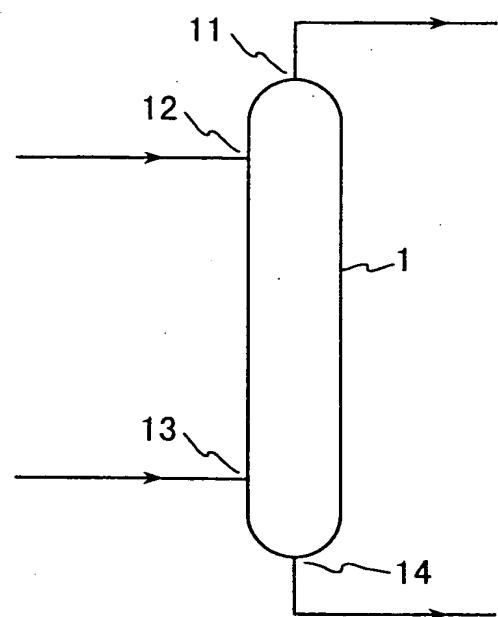
1 2 塔上部

1 3 塔下部

1 4 塔底部

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酢酸ビニルを回収する工程を改善することにより、成形時の外観不良（特に着色）を抑制できるエチレン-酢酸ビニル共重合体およびそのケン化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 酢酸ビニルを回収する際に吹き込むアルコール系溶媒を脱酸素処理して酸素濃度を60 ppm以下とする。この溶媒の蒸気を吹き込むことにより、エチレン-酢酸ビニル共重合後の反応液から酢酸ビニルを回収する。酸素の影響による上記ケン化物の成形体の着色を抑制できる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ